

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92582

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 0 5 B 33/22  
 C 0 9 K 11/06  
 G 0 9 F 9/30

識別記号

3 6 5

F I

H 0 5 B 33/22

C 0 9 K 11/06

G 0 9 F 9/30

Z

3 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-244868

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月27日

(31) 優先権主張番号 7 0 4 4 7 6

(32) 優先日 1996年 8月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000400

ヒューレット・パッカード・カンパニー  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル  
 ト ハノーバー・ストリート 3000

(71) 出願人 597129458

ダウ・ケミカル・カンパニー  
 Dow Chemical Compan  
 y

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
 ダウ・センター 2030

(74) 代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光デバイス及びその製造方法

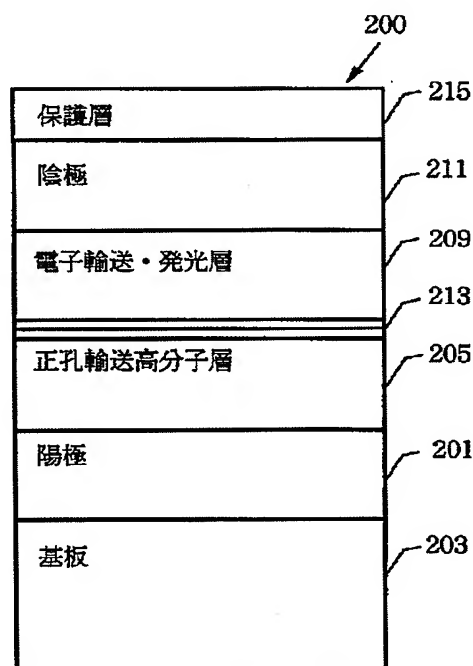
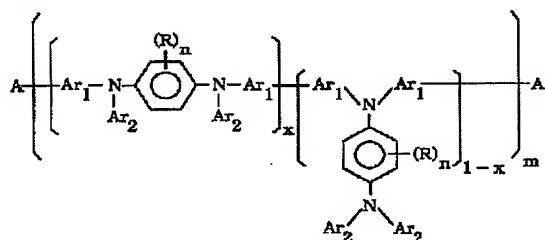
(57) 【要約】

【課題】 有効寿命と光出力が高温度に晒されても損な  
 われない、経済的で、信頼性の高い、耐久性のある、商  
 業上実用的な有機電界発光デバイスを提供する。

【解決手段】 基板 203；電子輸送・発光層 209；  
 及びこの基板と電子輸送・発光層の間にサンドイッチさ  
 れた層であって、一般式 (I) の少なくとも 1 つの化合  
 物を含むポリ (アリールアミン) から成る正孔伝達層 2  
 05；を含んで成る。

【化 1】

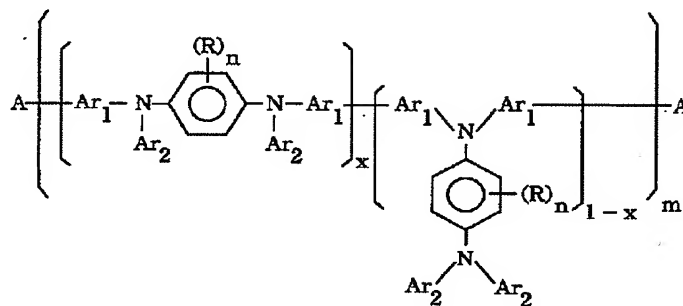
式 (I)



## 【特許請求の範囲】

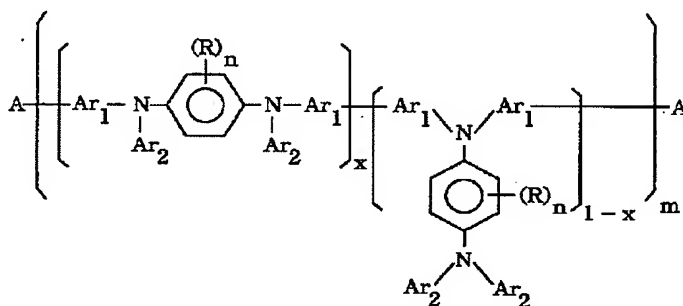
【請求項1】 基板；電子輸送・発光層；及び前記基板と前記電子輸送・発光層の間にサンドイッチされた層であって、一般式（I）の少なくとも1つの化合物を含む

式（I）



（式中：Rは、各存在において独立に、C<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシであり；Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、各存在において独立に、1つ以上のC<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシと任意に置換されたC<sub>6-18</sub>アリアル部分であり；Aは、各存在において独立に、水素又はハロゲンであり；

式（I）



（式中：Rは、各存在において独立に、C<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシであり；Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、各存在において独立に、1つ以上のC<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシと任意に置換されたC<sub>6-18</sub>アリアル部分であり；Aは、各存在において独立に、水素又はハロゲンであり；xは、各存在において独立に、0と1の中の1つの整数であり；nは、0から4までの整数であり；mは、約5から約1000までの数である）電子輸送・発光物質、及び導電性物質；を供給するステップと；下記処理；前記溶液からポリ（アリアルアミン）の層を半透明の導電層上にコーティングすること、

ポリ（アリアルアミン）から成る正孔伝達層；を含んで成る有機電界発光デバイス。

【化1】

xは、各存在において独立に、0と1の間の正の数であり；nは、0から4までの整数であり；mは、約5から約1000までの数である。）

【請求項2】 有機電界発光デバイスを製造する方法において、

半透明の導電層を有する基板；一般式（I）の少なくとも1つの化合物を含むポリ（アリアルアミン）の溶液；

【化2】

電子輸送・発光物質の層をポリ（アリアルアミン）の層の上にデポジットさせること、及び導電性物質の層を電子輸送・発光物質の層の上にデポジットさせることによって半透明導電層の上にデバイス構造を形成するステップと；を含んで成る有機電界発光デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、概して、電界発光（electroluminescent）デバイスに関し、より詳細には、有機活性層に隣接する改良型陽極構造を有する有機電界発光デバイスに関する。

【0002】

【技術背景】多くの種類の電子製品に使える多目的視覚ディスプレイに対する要求は、ますます増大している。発光ダイオード（“LED”）及び液晶ディスプレイ

(“LCD”)は、多くの有用な用途を見出してきたが、全ての場合を満たすものとはなっていない。比較的最近発明されたもので且つ大いに有望視されている視覚ディスプレイは、有機電界発光デバイスである。電界発光デバイスは、基本的には、一对の電極の間に置かれた電界発光物質から成る。電位が電極間に印加されると、電界発光物質が可視光を放射する。典型的には、電極の1つは半透明であり、それを通して光を放射させるのである。

【0003】図1は、当分野で知られている種類の代表的電界発光デバイスを図解したものである。ガラス基板101は、半透明陽極103で被覆する。半透明の正孔輸送層105が陽極の一部を覆い、且つ電子輸送層107が正孔輸送層を覆って、2層間に界面109を形成する。陰極111は、電子輸送層を覆う。ある種のデバイスでは、正孔輸送層は、僅かに異なった組成を有する2つのサブ層(sublayer)から成り、その1つのサブ層が陽極に隣接した下方領域113を形成し、他のサブ層が電子輸送層と隣接した上方領域115を形成する。陽極、正孔輸送層、電子輸送層及び陰極の厚さは、それぞれ、10～500nm(100～5000Å)のオーダーである。

【0004】動作時、電源117からの電力が陽極と陰極に印加され、陽極を陰極に関して正にバイアスさせる。これによって、正電荷の領域(“正孔”)が、正孔輸送層を通して陽極から電子輸送層へ移動し、且つ電子が、電子輸送層を通して陰極から正孔輸送層へ移動する。正孔と電子は、2層間の界面115で結合して、可視光を放射する。その光は、矢印119で表示されたように、正孔輸送層、陽極及び基板を通してデバイスの外へ伝播する。

【0005】ある種の有機材料は、正孔及び電子輸送層を組立てるのに特によく適することが見出されている。該材料から組立てられた電界発光デバイスは、有機電界発光デバイスと呼ばれる。典型的な有機電界発光デバイスの陽極は、酸化インジウムスズ(“ITO”)から作る。次いで、正孔輸送層は、N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(“TPD”)の蒸着(vapor deposition)によって形成する。次に、電子輸送層は、これも蒸着によって、アルミニウム・トリス-8-ヒドロキシキノリン(Alq<sub>3</sub>)から形成する。最後に、陰極は、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)の熱蒸着(thermal evaporation)によって形成する。多くの各種化合物並びに構造上の変種も、有機電界発光デバイスにおける種々の層及び領域として用いられてきた。そのような各種デバイス並びにそれらがそこから作られる特定化合物の諸例は、次の参考文献に見られる：USP 4, 356, 429(Tang)1982年10月26日発行；USP

4, 539, 507(VanSlyke等)1985年9月3日発行；USP 4, 885, 211(Tang等)1989年12月5日発行；USP 5, 047, 687(VanSlyke)1991年9月10日発行；USP 5, 059, 862(VanSlyke等)1991年10月22日発行；及びUSP 5, 061, 561(VanSlyke等)1991年10月29日発行。さらに、Tang等の“Electroluminescence of Doped Organic Thin Films”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS no. 65(9), 1989年5月1日, p. 3610～3616も参照。

【0006】ポリ〔2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン〕

(“MEH-PPV”)に基づくフレキシブルLEDの陽極として導電性高分子を用いることが報告されている。この種のLEDは、電界発光層を形成するのに、陽極上にMEH-PPVをスピンキャストリングして組立てる。該LEDにおいて、ITO陽極の代わりとしてか又はそれに追加して、ポリアニリン(“PANI”)の導電性膜を用いることは、以下の文献によって開示されている：Yang等の“Enhanced Performance of Polymer Light-Emitting Diodes Using High-Surface Area Polyaniline Network Electrodes”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1995年1月15日, p. 694～698；Cao等の“Sol-gel Cast Films of Polyaniline: Optical-Quality Transparent Electrodes”, APPLIED PHYSICS LETTERS 60(22), 1992年6月1日, p. 2711～2713；及びYang等の“Polyaniline as a Transparent Electrode for Polymer Light-Emitting Diodes: Lower Operating Voltage and Higher Efficiency”, APPLIED PHYSICS LETTERS 64(10), 1994年3月7日, p. 1245～1247。前述のLEDにPANIを使うことについての報告されている利点には、機械的強度、駆動電圧の低下、効率の向上及びフレキシブル基板への適応性が含まれる。

【0007】有機電界発光デバイスに関連して浮上する問題は、連続して駆動される時の有効寿命が極めて短いことである。典型的に、該デバイスは、全ての輝度が消えるまでに30時間未満の有効寿命をもっている。この問題を克服して比較的十分な有効寿命を有する有機電界発光デバイスを実現するために、多くの試みがなされて

きた。例えば、正孔輸送層としてある種の芳香族アミンを用いることが、Adachi等によって“Molecular Design of Hole Transport Materials for Obtaining High Durability in Organic Electroluminescent Diodes”, APPLIED PHYSICS LETTERS no. 66 (20), 1995年5月15日, p. 2679~2681に提示されている。正孔輸送層を組立てるのに使われてきた多くの芳香族第三アミンは、次のような参考文献: USP 4, 885, 211 (Tang等) カラム14及びUSP 5, 059, 862 (VanSlyke等) カラム9に開示されている。Adachi等は、ある種の該アミンから作った正孔輸送層を有するデバイスに関して数時間から他のものに関して500時間程度までの範囲にある有効寿命を報告している。Adachi等は、陽極及び正孔輸送層間で最小のエネルギー障壁を生成するところの、それらのアミンから組立てられた正孔輸送層を有するデバイスが最長の有効寿命を有することを示唆している。

【0008】正孔輸送層にアミンを使うことによって有機電界発光デバイスの有効寿命を延ばすための別の提案は、USP 5, 374, 489 (Imai等) 1994年12月20日発行に挙げられている。Imai等は、正孔輸送層に4, 4', 4"-トリ(N-フェノチアニル)トリフェニルアミン(略して“TPPTA”)又は4, 4', 4"-トリ(N-フェノキサジニル)トリフェニルアミン(“TPOTA”)を用いることを提案している。正孔輸送層にTPPTAを用いた場合(実施例1)は、半減期が385時間となり、TPOTAを用いた場合(実施例2)は、370時間の半減期を生じた。比較として、正孔輸送層にTPDを用いた場合、半減期は僅かに131時間に終わった。比較的好結果は、2つの異なるアミンを使い、その1つを正孔輸送層の2つの領域の各々に使うことによって得られた。実施例3では、発光層に隣接した正孔輸送層の上方領域にTPPTAを用い、そして陽極に隣接した下方領域には、4, 4', 4"-トリス[N-ε-メチルフェニル]-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(“MTDAT A”)のような星形構造を有する分子であるところの、“スターバースト(star burst)”分子で特色付けられる第二アミンを用いた。半減期550時間となった。実施例4は、上方領域としてTPOTAを用いた以外は類似しており、530時間の半減期となった。

【0009】USP 5, 306, 572 (Ohashi等) 1994年4月26日発行では、有機電界発光デバイスの幾つかの層の間の界面に注意が集中された。1実施例では、陽極層の非平坦性を減じて層間の付着性を改善するため、層の1つをシランカップリング剤で処理することにより陽極と正孔輸送層間に“界面”層を生成

させることが提案された。シランカップリング剤は、一般式 $X-Si(OR)_3$ によって表される化合物であ(ここで、Rは加水分解型基、Xはアミノ、ビニル、エポキシ又はメルカプト基のような有機物質と反応できる官能基又はハロゲンである。種々のシランカップリング剤を用いて組立てられたデバイスは、シランカップリング剤を省いたデバイスでは10時間であるのに比べ、5,000~8,000時間の間の有効寿命を有するとクレームされている。15,000時間を超える有効寿命は、シランカップリング剤の使用に先立ち、陽極上に水素化微結晶シリコン膜を形成することがクレームされている。この研究の再現性は不確かであり、且つ製造における該技術の実施費用は所望値よりも高くなることがある。

【0010】本出願の譲受人の一人に譲渡された、米国特許出願番号08/508,020において、本出願の発明者は、大幅に改善された寿命を得るためにその陽極構造に導電性型のPANi膜を使用する有機電界発光デバイスを開示した。この有機電界発光デバイスは、陽極と正孔輸送層の間に樟脳(camphor)スルホン酸をドーブしたポリアニリンのような導電性高分子の薄フィルムを包含したものである。代替実施例では、導電性高分子自体が陽極として作用した。1000時間のオーダーの有効寿命が実現された。しかし、他の多くの既知の有機電界発光デバイスと同様、自動車のダッシュボードに取り付けられた電界発光デバイスが、例えば、その車を太陽の下に駐車した時に受ける可能性がある範囲の温度に、電界発光デバイスを晒すと、その光出力と有効寿命は事実上減少した。

#### 【0011】

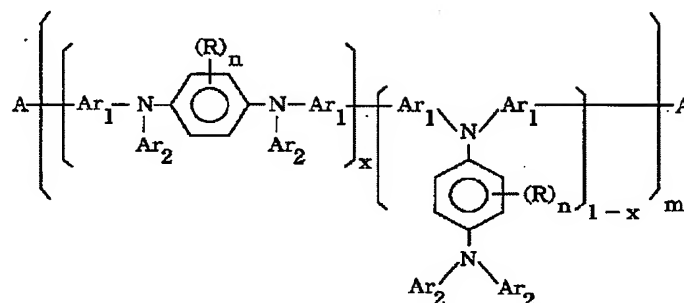
【発明の目的】前文から、その有効寿命と光出力が高温度に晒されても損なわれない、経済的で、信頼性の高い、耐久性のある、商業上実用的な有機電界発光デバイスを求める要求が存在することが分かるであろう。本発明は、この要求に応えることができる有機電界発光デバイスとその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【発明の概要】本発明は、基板、電子輸送・発光層、及びその基板と電子輸送・発光層の間にサンドイッチされた正孔伝達層から成る有機電界発光デバイスを提供するものである。正孔伝達層は、式(I)の少なくとも1つの化合物を含むポリ(アリールアミン)、即ち、式(I)の少なくとも1つの化合物を含むポリ(アリールアミン)の層、から成る。式(I)中: Rは、各存在において独立に、 $C_{1-24}$ のヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリールカルボキシ、又はヒドロチオアリールカルボキシ;  $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、各存在において独立に、 $C_{1-24}$ のヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリールカルボキシ、又はヒドロチオアリ

ールカルボキシの1つ以上と任意に置換されたC<sub>6-18</sub>のアリールの部分；Aは、各存在において独立に、水素又はハロゲン；xは、各存在において独立に、0と1の間の正の数；nは、0から4までの整数；m

式(I)



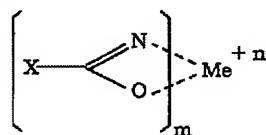
【0014】電界発光デバイスは、さらに、第一導電層を含む基板から成ってよく、また、電子輸送及び発光層から成ってもよい。第一導電層は半透明である。ポリ(アリールアミン)の層は、正孔輸送層を形成し、且つ第一導電層と電子輸送・発光層の間にサンドイッチされる。電界発光デバイスはまた、電子輸送・発光層に隣接して且つ正孔輸送層から離れている第二導電層を包含してもよい。

【0015】電子輸送・発光層は、構造式(0)で表される金属キレートオキシノイド化合物であってよい。式0において、Meは金属、nは0と3の間の整数、Xは、各存在で独立に、少なくとも2つの縮合芳香環を有し、そのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環であるところの核を完成する原子を表す。好ましくは、電子輸送・発光層は、アルミニウム・トリス-8-ヒドロキシキノリン(“Alq<sub>3</sub>”)であり、これは、任意に、蛍光染料を含んでいてよい。

【0016】

【化4】

式(0)



【0017】電界発光デバイスは、ポリ(アリールアミン)層と電子輸送・発光層間に挟まれた芳香族第三アミンから成る層を含んでいてもよい。芳香族第三アミンは、少なくとも2つの第三アミン分子を含んでいてよく、且つ第三アミンの窒素原子に結合して、芳香環又は少なくとも2つの縮合芳香環を含む芳香族の部分を含んでもよい。好ましい芳香族第三アミンは、N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(“TPD”)である。

は、約5から約1000までの数である。

【0013】

【化3】

【0018】本発明は、有機電界発光デバイスを製造する方法をも提供するものである。該方法においては、半透明導電層、上述した少なくとも1つの式(I)の化合物を含むポリ(アリールアミン)の溶液、電子輸送・発光物質、及び導電性物質が供給される。デバイス構造は、ポリ(アリールアミン)の層をその溶液から半透明導電層上にコーティングして正孔輸送層を形成し、電子輸送・発光物質の層をポリ(アリールアミン)層の上にデポジットさせ、そして導電性物質の層を電子輸送・発光物質の層の上にデポジットさせることにより、半透明導電層上に形成する。

【0019】芳香族第三アミンをさらに供給させてよい。芳香族第三アミンは、少なくとも2つの第三アミン分子を含んでいてよく、且つ第三アミンの窒素原子に結合して、芳香環又は少なくとも2つの縮合芳香環を含む芳香族部分を含んでもよい。デバイス構造は、芳香族第三アミンの層をポリ(アリールアミン)層の上にデポジットさせて低分子の正孔輸送層を生成することにより形成され、そして電子輸送・発光物質の層は、芳香族第三アミンの層の上にデポジットさせてよい。N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(“TPD”)は、好ましくは、芳香族第三アミンとして与えられる。

【0020】デバイス構造は、電子輸送・発光物質の層をデポジットさせる以前に、基板とポリ(アリールアミン)の層とを補助的にアニーリングして形成してよい。

【0021】構造式(0)で表される金属キレートオキシノイド化合物は、電子輸送・発光物質として与えてよい。

【0022】式0において、Meは金属、nは0と3の間の整数、Xは、各存在で独立に、少なくとも2つの縮合芳香環を有し、そのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環であるところの核を完成する原子を表す。金属キレートオキシノイド化合物は、好ましくは、アル

ミニウム・トリスー8ーヒドロキシキノリン (“Alq<sub>3</sub>”)を含む。

【0023】最後に、電子輸送・発光物質の層をデポジットさせるステップは、電子輸送・発光物質を蛍光染料でドーピングするステップを包含してよい。

#### 【0024】

【発明の詳細な説明】本発明は、第一の実施例においては、正孔輸送高分子から成る正孔輸送層を含み、第二の実施例においては、陽極と低分子正孔輸送層間に挟まれた正孔輸送高分子の薄層を含む有機電界発光デバイスを提供するものである。その他の構造的配置では、僅か数時間の寿命又はその他の諸欠点をもつ有機電界発光デバイスになってしまう。本発明による有機電界発光デバイスは、製作が簡単で且つ経済的であり、且つ高温においても長い有効寿命を保つものである。

【0025】ここで図2を参照して説明すると、本発明による有機電界発光デバイス200は、基板203上の半透明陽極201；その陽極に隣接した、正孔輸送高分子から成る正孔輸送層205；その正孔輸送層に隣接した電子輸送・発光層209；及び電子輸送・発光層に隣接した陰極211から構成される。陰極は、任意で、保護層215を使って保護してよい。

【0026】電力が印加されると、陽極を陰極に関して正にバイアスし、正孔輸送層205と電子輸送・発光層209間の界面213で光が放射される。

【0027】その有効寿命及び温度の許容範囲を拡張するため、本発明による電界発光デバイス200は、正孔輸送層205として新規の正孔輸送高分子を用いている。正孔輸送高分子は、正孔伝達を実現するアリアルアミン分子を本質的に含む、電荷輸送基の鎖から構成されるものである。正孔輸送高分子の構成繰返し単位は、純粋なアリアルアミン基である。構成繰返し単位は、輸送電荷に対するアリアルアミンの作用にマイナスに影響することがあるその他のサブ単位は何ら含まない。例えば、構成繰返し単位は、架橋基を含まない。正孔輸送高分子はまた、幾つかの通常使える溶剤に可溶性である。このため、溶液から薄フィルムを形成するための既知技術を使って正孔輸送高分子を薄層にデポジットさせることが可能となる。これらのコーティング技術には、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ローラコーティング、ドローバー(draw-bar)コーティング及びその他の方法がある。最後に、正孔輸送高分子は100℃を上回るガラス転移温度を有しており、その結果、電界発光デバイスの予定された温度作動範囲にわたってその完全な形状が保持されることになる。

【0028】好ましくは、正孔輸送高分子は、ポリ(アリアルアミン)組成から成る。以下に、ポリ(アリアルアミン)組成をより詳細に説明する。1実施例では、正孔輸送層205は、PPDAと呼ばれる特殊なポリ

(アリアルアミン)から成る。別の実施例では、正孔輸送層は、MPPDAと呼ばれる異なる特殊ポリ(アリアルアミン)から成る。さらに別の実施例では、正孔輸送層は、PPDA-MeOと呼ばれる別の異なる特殊ポリ(アリアルアミン)から成る。これらの化合物とそれらの製法を以下により詳細に説明する。

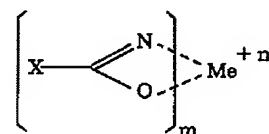
【0029】全ての実施例において、基板203は、好ましくは、ガラス片であり、半透明陽極201は、好ましくは、酸化インジウムスズ(“ITO”)から成り、陰極211は、好ましくは、マグネシウム又はその他約5eV未満の仕事関数を有するある種の金属から成る。任意の保護層215は、例えば、アルミニウム、銀、又は金から成る。あるいは、任意の保護層は、SiO<sub>2</sub>、SiN、又は絶縁性高分子のような絶縁体の層であってもよい。

【0030】電子輸送・発光層209は、好ましくは、構造式(0)で表される金属キレートオキシノイド化合物から成る。ここで、Meは金属、nは0と3の間の整数、Xは、各存在で独立に、少なくとも2つの縮合芳香環を有し、そのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環であるところの核を完成する原子を表す。該化合物の実例リストは、上記したUSP5,089,862に掲載されている。好ましくは、電子輸送・発光層209は、金属キレートオキシシンから成る。最も好ましくは、電子輸送・発光層209は、緑色の光を発するアルミニウム・トリスー8ーヒドロキシキノリン (“Alq<sub>3</sub>”)から成る。もし、電界発光デバイスが緑色以外の色の光を発することになる場合、別の材料を電子輸送・発光層に用いてよい。別の材料は、電子輸送・発光層の電子輸送・発光特性をもたらすよう用いてよい。該デバイスの発光効率、キナクリドンのような適当な蛍光染料で電子輸送・発光層209をドーピングすることにより向上することができる。

#### 【0031】

##### 【化5】

式(0)



【0032】図3は、図2で説明した実施例とはある点で類似している実施例を説明するものである。便宜のため、図2の構成要素と類似の、図3に示した電界発光デバイス220の構成要素は、同一符号で示し、以後さらに説明しない。図3に示した実施例では、別の低分子正孔輸送層207が設けられ、且つ高分子層205が陽極201とその低分子正孔輸送層207の間に挿入される。この実施例では、上述の正孔輸送高分子が高分子層205として用いられる。特に、高分子層205は、P

PPDA、MPPDA又はPPDA-MeOから成つてよい。

【0033】低分子正孔輸送層207は、少なくとも2つの第三アミン分子を含み且つ、第三アミンの窒素原子に結合して、少なくとも1つの芳香環又は少なくとも2つの縮合芳香環を含む芳香族部分を含んでいる第三アミンから成る。該化合物の実例のリストは、上述したUSP5,089,862に掲載されている。これらは、TPDと同様の電気化学的特性並びに正孔輸送特性を有するアリールアミンであり、低分子正孔輸送層として用いるのに適している。低分子正孔輸送層207は、好ましくは、N,N'-ジフェニル-N-N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン("TPD")から成る。

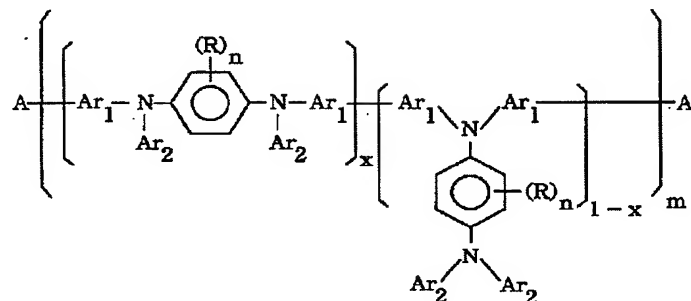
【0034】本発明による有機電界発光デバイスは、本発明による第一の方法において、正孔輸送高分子の層を溶液から基板にコーティングして正孔輸送層を形成し；その正孔輸送層の上に真空中で電子輸送・発光層を蒸着し；そしてその電子輸送層の上に真空中で導電性陰極を熱蒸着することを含む諸処理によって製作する。もし製作中のデバイスが図2及び図3に示した実施例の何れかと同様である場合、その基板は、正孔輸送高分子の層をスピンコーティングする以前にITOのような半透明の導電性陽極材料で既に被覆されている。

【0035】この方法の変形では、適当な蛍光染料を電子輸送・発光層209の材料と共にデポジットさせて、デバイスの発光効率を高めてよい。

【0036】この方法の別の変形では、陰極層211のデポジットに続いて高温の乾燥窒素雰囲気中でデバイスをポスト・アニーリングするステップが補助的に含まれる。

【0037】もし製作中のデバイスが図3に示す別の低分子正孔輸送層207を含む場合、本発明の方法は、さらに、低分子正孔輸送層を真空中で正孔輸送層205の上に蒸着するステップも包含する。その後、真空中で低分子正孔輸送層の上に電子輸送層を蒸着する。

【0038】上述の電界発光デバイス200及び220において、正孔輸送高分子は、下式(I)に該当する1式(I)



【0041】PPPDAでは、 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1$

つ以上の化合物を含む任意のポリ(アリールアミン)組成である。好ましくは、正孔輸送高分子は、下式(I)に該当する化合物の特定の形の、PPPDA、MPPDA、又はPPDA-MeOである。

【0039】式(I)に該当する化合物において、Rは、好ましくは、各存在において独立に、 $C_{1-12}$ ヒドロカルビル、 $C_{1-12}$ アルコキシ、 $C_{1-12}$ チオアルコキシ、 $C_{1-12}$ アリールオキシ、 $C_{1-12}$ チオアリールオキシの部分、又は $C_{1-12}$ アルコキシ、 $C_{1-12}$ チオアルコキシ、 $C_{1-12}$ アリールオキシ及び $C_{1-12}$ チオアリールオキシの部分と任意に置換される $C_{1-12}$ ヒドロカルビルの部分である。より好ましくは、Rは、各存在において独立に、 $C_{1-6}$ アルコキシ、 $C_{1-6}$ チオアルコキシ、又は $C_{1-6}$ ヒドロカルビルである。最も好ましくは、Rは、各存在において独立に、メチル又はメトキシである。好ましくは、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、各存在において独立に、 $C_{1-12}$ ヒドロカルビル、 $C_{1-12}$ アルコキシ、 $C_{1-12}$ チオアルコキシ、 $C_{1-12}$ アリールオキシ及び $C_{1-12}$ チオアリールオキシ部分と任意に置換された $C_{6-18}$ 芳香族ラジカルである。より好ましくは、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、各存在において独立に、 $C_{1-6}$ アルコキシル又は $C_{1-6}$ アルキルと任意に置換されたフェニル、ナフチル又はビフェニル基である。さらに好ましくは、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、各存在において独立に、アニソール、メトキシナフタレン、メトキシビフェニル、フェニル又はトルエンから誘導される。最も好ましくは、 $Ar_1$ は、フェニルで、 $Ar_2$ は、各存在において独立に、4-メトキシフェニル又はフェニルである。好ましくは、Aは、各存在において独立に、水素、塩素、又は臭素である。好ましくは、 $x$ は、0と1の間の正の数である。好ましくは、 $n$ は、0から4までの整数である。より好ましくは、 $n$ は、0から1までの数である。最も好ましくは、 $n$ は、0の数である。最後に、 $m$ は、約5から約500までの数である。より好ましくは、 $m$ は、約5から約100までの数である。

【0040】

【化6】

$=1$ 、4-フェニレン、 $Ar_2$ =フェニル、及び $m=5$

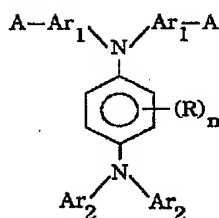
～500である。

【0042】MPPDAでは、 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1=1$ 、3-フェニレン、 $Ar_2$ =フェニル、及び $m=5$ ～500である。

【0043】PPDA-MeOでは、 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1=1$ 、4-フェニレン、 $Ar_2$ =4-メトキシフェニル、及び $m=5$ ～500である。

【0044】本発明の電界発光デバイスにおいて正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ（アリアルアミン）は、希釈溶液又は固体状態において強いホトルミネセンスを示す。該材料が、約300～約700nmの波長の光に露出されると、その材料は、約400～約800nmの範囲内の波長の光を放射する。より好ましくは、該材料が約300～約400nmの波長の光を吸収して、約400～約650nmの範囲内の波長の光を放射する。これらのポリ（アリアルアミン）は、通常の有機溶剤に容易に溶ける。それらは、在来の技術によってフィルム又はコーティングに加工することができる。これらのポリ（アリアルアミン）は、好ましくは、+0.1ボルト以上の、より好ましくは+0.4ボルト以上の、且つ好ましくは+1.0ボルト以下の、より好ましくは+0.7ボルト以下の酸化ポテンシャルを有するものである。

【0045】本発明による電界発光デバイスにおいて正式（I I）



【0049】ここで、A、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、R及び $n$ は、上文で定義された通りである。好ましい単量体は、ジハロゲン化N、N、N'、N' -テトラアリアル-1, 4-フェニレンジアミンである。該ハロゲン化単量体は、例えば、式（I I）又は（I I I）の該単量体を十分生成できる程の反応条件下で1つ以上のジアリアルアミンをハロ芳香族化合物と接触させることによって作製してよい。この目的に有用なジアリアルジアミンを式（I V）及び（V）に示す。

【0050】

【化8】

孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ（アリアルアミン）は、好ましくは、約250ドルトン以上の、より好ましくは、約500ドルトン以上の、さらにより好ましくは、約1,000ドルトン以上の；好ましくは、約1,000,000ドルトン以下の、より好ましくは、約500,000ドルトン以下の、そして最も好ましくは、約50,000ドルトン以下の平均分子量の重さを有する。分子量は、ポリスチレンの標準値を使うゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーに従って決定する。

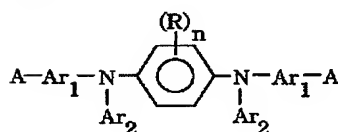
【0046】好ましくは、ポリ（アリアルアミン）は、5以下の、より好ましくは4以下の、さらにより好ましくは3以下の、最も好ましくは2.5以下の多分散性（ $M_w/M_n$ ）を示す。

【0047】ポリ（アリアルアミン）の調製に有用な単量体は、好ましくは、2つのアミノ部分から成り、ここで各アミノ部分は3つのアリアル部分に結合され、且つ2つのハロ部分は、任意に、単量体に結合されるものである。好ましくは、ポリ（アリアルアミン）は、約5～約1000の単量体から成る。好ましくは、本発明のポリ（アリアルアミン）の調製に有用な単量体は、式（I I）及び（I I I）に図解されるものである。

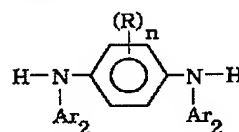
【0048】

【化7】

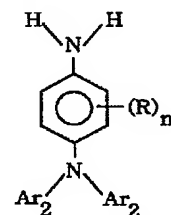
式（I I I）



式（I V）



式（V）



【0051】ここで、A、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、R及び $n$ は、上文で定義された通りである。該ジアリアルジアミンは、N、N' -ジアリアル-1, 4-フェニレンジアミン又はN、N' -ジアリアル-1, 4-フェニレンジアミンのような化合物であってよい。

【0052】ジアリアルジアミンは、1つ以上の単量体が調製されるような条件下でハロ芳香族化合物と接触させる。好ましくは、ジアリアルジアミンのハロ芳香族化合物との接触処理は、SYNTHESIS, p. 383 (1987)に記載のGauthierとFreche



tの手順に従うか、又はGuram, Rennels及びBuchwaldのANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH, Vol. 34, p. 1348

(1995)記載の手順に従って実施する。ジアリールジアミンとハロ芳香族化合物とを銅粉末と炭酸カリウムの存在下で接触させ加熱する。あるいは、接触処理は、ナトリウム・t-ブトキシドとパラジウム化合物及びトリ-オトリルホスフィンから成る触媒との存在下において実施する。好ましくは、銅粉末と炭酸カリウムが開始材料として用いられる場合、ヨード芳香族化合物を用いてよい。好ましくは、ナトリウム・t-ブトキシドとパラジウム化合物及びトリ-オトリルホスフィンから成る触媒とが開始材料として用いられる場合、プロモ芳香族化合物を用いてもよい。

【0053】ハロ芳香族化合物は、式(VI)：



の化合物を含み、ここで、AとBは、各存在において独立に、水素又はハロゲンであり、Ar<sub>1</sub>は上文で定義した通りである。好ましくは、Aは、各存在において独立に、水素、塩素又は臭素であり、Bは、各存在において独立に、臭素又はヨウ素である。使用するハロ芳香族化合物の量は、反応混合物に存在するジアリールアミンのアミン窒素原子を十分に置換できる程の量である。好ましくは、ジアリールアミンは、約1：10以下のモル比で、より好ましくは約1：5以下のモル比で、さらに好ましくは約1：3以下のモル比で、ハロ芳香族化合物と接触させる。

【0054】単量体を作製するための反応物は、その反応が単量体を生成するのに十分な速度で進行する温度まで加熱する。好ましくは、反応温度は、約100℃以上、より好ましくは約120℃以上、さらに好ましくは約150℃以上である。好ましくは、反応温度は、約300℃以下、より好ましくは約250℃以下、さらに好ましくは約200℃以下である。反応時間は、反応温度、触媒の量及び反応物の濃度に依存する。反応時間は、好ましくは約5時間以上、より好ましくは約10時間以上、さらに好ましくは約20時間以上である。反応時間は、好ましくは約50時間以下、より好ましくは約40時間以下、最も好ましくは約30時間以下である。

【0055】このプロセスに使用する溶媒の量は、広範囲にわたって変化してよい。一般には、できるだけ少量を用いるのが望ましい。好ましくは、ジアリールアミンのモル当り約1リットル以下の溶媒を用い、より好ましくは約0.5リットル以下を用い、最も好ましくは約0.1リットル以下を用いる。使用溶媒量の下限は、実地に、即ち、溶液の取扱い簡便性及び溶媒における反応物と生成物の可溶性によって決められる。

【0056】本発明による電界発光デバイスの正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ(アリールアミ

ン)は、触媒量の二価ニッケル塩、少なくとも化学量論的量の亜鉛粉末、三置換ホスフィン及び、極性溶媒と芳香族炭化水素又はエーテルから成る任意の共溶媒との中での結合反応を加速できる一定量の化合物の存在下で、実行されるハロゲン化結合反応(重合反応)によって作製してよい。ニッケル(ゼロ価)触媒は、リガンドとして作用できる材料及び、任意の、反応を加速できる材料の存在下で、二価ニッケル塩を還元剤と接触させることにより、その位置で調製する。

【0057】本発明による電界発光デバイスの正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ(アリールアミン)は、好ましくは、JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol. 28, p. 367(1990)に記載されているColon等の手順、及びその関連部分が、Colon等のJOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Vol. 51, p. 2627(1986)の手順に従うニッケル触媒の存在下で、単量体を接触させて調製する。

【0058】重合反応は、好ましくは、極性溶媒、好ましくはジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-シクロヘキシルピロリジノン又はN-メチルピロリジノン中で行われる。約50容積%までの非アミド共溶媒を用いてよい。好ましい共溶媒は、芳香族炭化水素及びエーテル、例えば、テトロヒドロフランである。その処理は、好ましくは、酸素と水分のない所で行う：何故なら、酸素の存在は触媒に好ましくなく、また十分な量の水の存在はその処理を定刻より早く終了させるからである。より好ましくは、該反応は、窒素又はアルゴンのような不活性雰囲気下で実施する。

【0059】触媒は、好ましくは、二価ニッケル塩から作る。ニッケル塩は、反応条件下でゼロ価状態に変換できる任意のニッケル塩であってよい。好ましいニッケル塩は、ハロゲン化ニッケルであり、塩化ニッケルと臭化ニッケルが最も好ましい。二価ニッケル塩は、存在する単量体の量をベースとして、好ましくは約0.01モル%以上、より好ましくは約0.1モル%以上、最も好ましくは約1.0モル%以上の量が存在する。存在する二価ニッケル塩の量は、存在する単量体の量をベースとして、好ましくは約30モル%以下、より好ましくは約15モル%以下である。

【0060】ニッケル触媒型の重合反応は、二価ニッケルイオンをゼロ価状態に還元できる材料の存在下で行われる。適当な材料としては、ニッケルより遙に容易に酸化される金属はどれも含まれる。好ましい金属は、亜鉛、マグネシウム、カルシウム及びリチウムである。好ましい還元剤は、粉末状の亜鉛である。反応を通じてニッケル種をゼロ価状態に維持するためには、ニッケルの量をベースとして少なくとも化学量論的量の還元剤が必

要である。好ましくは、還元剤は、使用単量体の量をベースとして、約150モル%以上、より好ましくは約200モル%以上、最も好ましくは約250モル%以上の量が存在する。好ましくは、還元剤は、単量体の量をベースとして、約500モル%以下、より好ましくは約400モル%以下、最も好ましくは約300モル%以下の量が存在する。

【0061】重合反応は、リガンドとして作用できる材料の存在下で行われる。好ましいリガンドは、トリヒドロカルビルホスフィンである。より好ましいリガンドは、トリアリール又はトリアルキルホスフィンであり、トリフェニルホスフィンが最も好ましい。リガンドとして作用できる化合物は、単量体の量をベースとして、好ましくは約10モル%以上、より好ましくは約20モル%以上の量が存在する。リガンドとして作用できる化合物は、単量体の量をベースとして、好ましくは、約100モル%以下、より好ましくは約50モル%以下、最も好ましくは約40モル%以下の量が存在する。

【0062】重合反応は、その反応が妥当な速度で進行する任意の温度で実行してよい。好ましくは、反応は、約25℃以上の、より好ましくは約50℃以上の、最も好ましくは約70℃以上の温度で行う。約25℃を下回ると、反応速度は、容認できない程低下する。好ましくは、反応は、約200℃以下、より好ましくは約150℃以下、そして最も好ましくは約125℃以下で行う。実質的に約200℃を超える高温は、触媒の劣化を招来する虞れがある。反応時間は、反応温度、触媒の量及び反応物の濃度によって決まる。反応時間は、好ましくは約1時間以上、より好ましくは約10時間以上である。反応時間は、好ましくは約100時間以下、より好ましくは約72時間以下、最も好ましくは約48時間以下である。このプロセスに使用する溶媒の量は、広範囲に渡って変化してよい。一般に、できるだけ少量を用いるのが望ましい。好ましくは、単量体のモル当り約10リットル以下の溶媒を用い、より好ましくは約5リットル以下を用い、最も好ましくは約2リットル以下を用いる。使用溶媒量の下限は、実地に、即ち、溶液の取扱い簡便性及び溶媒における反応物と生成物の可溶性によって決められるものである。

【0063】本発明による電界発光デバイスの正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ(アリールアミン)は、Ioyda等、BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Vol. 63, p. 80 (1990)に開示されているプロセスで作製してよい。この方法は、上述の方法と類似している。詳細には、触媒は、ハロゲン化ニッケル・ビス(トリフェニルホスフィン)錯体として導入される二価ニッケル塩である。反応は、種々の極性溶媒で行ってよい。これらの溶媒は、アセトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルを含

む。反応は、約10モル%のヨウ化テトラエチルアンモニウムのような有機可溶性ヨウ化物の添加で加速される。反応は、約1~24時間、約20~100℃の温度で行う。

【0064】あるいは、本発明による電界発光デバイスの正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ(アリールアミン)は、Yamamoto, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, Vol. 17, p. 1153 (1992)によって開示されたプロセスを使って作製してもよい。この方法は、上述の方法と類似している。このプロセスでは、単量体を、ニッケル(1, 5-シクロオクタジエン)錯体の形のニッケル触媒の少なくとも化学量論的量及び、テトロヒドロフランのような不活性溶媒中でのリガンドとしての1, 5-シクロオクタジエンの少なくとも化学量論的量と接触させる。反応は、好ましくは、約2日間以上、約70℃以上で行う。

【0065】本発明による電界発光デバイスの正孔輸送高分子として好ましく用いられるポリ(アリールアミン)の別の製法は、Miyaura等、SYNTHETIC COMMUNICATION, Vol. 11, p. 513 (1981)、及びWallow等、AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, POLYMER PRE-PRINT, Vol. 34 (1), p. 1009 (1993)で開示されたプロセスである。このプロセスでは、単量体上のハロゲンを、対応するリシオ(lithio)-又はグリニャル部分に変換する。前述のプロセスは、当分野でよく知られている：例えば、March, ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, 2d Ed., pp. 408~414 (McGraw-Hill, 1977)参照。リシオ-又はグリニャル誘導体は、トリアルキルホウ酸と反応して対応するホウ酸を生成する：M. Rehalin等、MAKROMOLECULAIRE CHEMIE, Vol. 191, pp. 1991~2003 (1990)に記載。得られるホウ酸誘導体は、触媒量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム

(0)及び水性塩基の存在下で、本発明のポリ(アリールアミン)が作製されるような条件下で、接触させる。

【0066】テトラキス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(0)は、可溶性パラジウム塩、例えば、酢酸パラジウム又は塩化パラジウム、及び少なくとも4モル当量のトリフェニルホスフィンを付加して、その位置で生成してよい。触媒は、所望の反応を促進し且つ妥当な反応速度を助長するのに十分な量が存在する。好ましくは、触媒は、存在する単量体の量を基として、約0.01モル%以上、より好ましくは約0.1モル%以上、そして最も好ましくは約1.0モル%以上の量が存在する。テトラキス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(0)は、単量体の量をベースとして、好ましくは約

20モル%以下、より好ましくは約10モル%以下、そして最も好ましくは約5モル%以下の量が存在する。

【0067】上記の反応物は、その反応物と反応しないか又は触媒を不活性にする溶媒中で接触させる。好ましい溶媒には、芳香族炭化水素、低級アルカノール、脂肪性エーテル及びN、N'-ジアルキルアミドがあり、トルエンとエタノールがより好ましいものである。

【0068】Miyauro等で開示されたようなプロセスは、酸素があると触媒に害を及ぼすため、好ましくは、酸素のないところで実施する。より好ましくは、この反応は、窒素又はアルゴンのような不活性雰囲気中で行う。

【0069】上記の反応は、その反応が妥当な速度で進行する任意の温度で行うことができる。好ましくは、反応は、約50℃以上、より好ましくは約70℃以上、最も好ましくは約80℃以上の温度で行う。約50℃を下回ると、反応速度は、容認できないほど低下する。好ましくは、反応は、約150℃以下、より好ましくは約130℃以下、最も好ましくは約100℃以下の温度で行う。実質的に約150℃を超える高温では、触媒の劣化を招来する虞れがある。反応時間は、反応温度、触媒の量及び反応物の濃度によって決まる。反応時間は、好ましくは約10時間以上であり、より好ましくは約20時間以上である。反応時間は、好ましくは約100時間以下、より好ましくは約50時間以下、最も好ましくは約20時間以下である。このプロセスに使用する溶媒の量は、広範囲にわたって変化してよい。一般に、できるだけ少量を用いるのが望ましい。好ましくは、ジアリールジアミンのモル当り約100リットル以下、より好ましくは約75リットル以下、最も好ましくは約50リットル以下の溶媒を使う。使用溶媒量の下限は、実地に、即ち、溶液の取扱い簡便性及び溶媒における反応物と生成物の可溶性によって決められる。

【0070】上記作製法の何れからも生成されるポリ(アリールアミン)は、在来技術を使って再生される；好ましい技術には、非溶媒を使う濾過と沈殿が含まれる。

【0071】ポリ(アリールアミン)は、ピンホール及び欠陥の無い優れた層を形成する。そのような層は、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ローラコーティング、及びドローバーコーティングを含む、当分野で周知の方法で作製することができる。このコーティングは、ある組成物を基板に塗布し、その塗布した組成物を薄層が形成されるような条件に晒して作製する。例えば、基板に塗布した組成物は、通常の有機溶媒に溶かしたポリ(アリールアミン)であってよい。好ましい溶媒は、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル及びその類である。好ましくは、その溶液は、約0.5〜約10重量%のポリ(アリールアミン)を含有する。薄層に関し

ては、その組成が重量で約0.5〜約5.0%のポリ

(アリールアミン)を含有していることが望まれる。次いで、所望の方法を使ってこの組成物を適当な基板に塗布する。得られる薄層は、好ましくは、実質的に厚みが均一で且つ実質的にピンホールが無いものである。

【0072】〔模範的な正孔輸送高分子の作製実施例〕以下の諸実施例は、説明の目的のためにのみ包含されるものであって、本発明の特許請求の範囲を制限するものではない。別途指定しない限り、全ての部及び%は重量による。

#### 【0073】実施例1：PPPDA-MeOの作製

(a) 単量体：N, N'-ジフェニルーN, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン、PPPDA-MeOの作製開始単量体、の作製：N, N'-ジフェニルー1, 4-フェニレンジアミン(46.3g, 0.18mol)、4-ヨードフェニルーメチルエーテル(100.0g, 0.43mol)、銅ブロンズ粉末(28g, 0.44mol)、炭酸カリウム(166g, 1.2mol)、1,8-クラウン-6-エーテル(7.9g, 0.03mol)及び1,2-ジクロロベンゼン(400ml)を、機械的攪拌器を備えた反応器に入れ、窒素注入口とコンデンサーを付加する。その混合物を180℃で90時間加熱し、反応で生じた水を低速の窒素流で除去する。24時間後、熱い反応混合物をベッドを通して濾過し、且つ減圧下で濃縮して暗褐色のビスコース液を作る。この液体は、シリカゲルのベッドを通してヘキサンで浸出させ、ある程度脱色させる。アセトンからの2回の再結晶化により、黄褐色の単量体結晶55.7g(66%)を生ずる。

【0074】(b) 単量体：N, N'-ジ(4-プロモジフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン、PPPDA-MeOの作製開始単量体、の作製：N-プロモスクシンイミド(19.0g, 0.11mol)とジメチルホルムアミド(DMF)(150ml)との溶液を、DMF(150ml)中のN, N'-ジフェニルーN, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン(25.0g, 0.053mol)の攪拌溶液に加える。その反応混合物を1リットルのトルエンに加えて60℃まで加熱する。その加温溶液を60℃の水(4×1000ml)で洗浄する。トルエン溶液は、無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、シリカゲルのベッドを通して濾過し、次いで、減圧下で濃縮させる。トルエン/ヘキサンからの粗生成物の2回の再結晶化により、乾燥後、黄褐色の単量体(21.6g, 65%)を生ずる。

【0075】(c) PPPDA-MeOを作製するためのN, N'-ジ(4-プロモジフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-1, 4-フェニレンジアミンの重合：重合反応器に、N, N'-ジ(4-プロモジフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシ

エニル) -1, 4-フェニレンジアミン (6.3 g, 10 mmol)、トリフェニルホスフィン (1.35 g, 5 mmol)、亜鉛粉末 (2.0 g, 30 mmol) 及び塩化ニッケル-2, 2'-ビピリジン錯体 ( $\text{NiCl}_2\text{-Bipy}$ ) (0.1 g, 0.45 mmol) を充填する。反応器を $\sim 0.2$  mmHgまで排気し、次いで窒素でバージする。このサイクルを7回繰返す。20 mlの無水ジメチルアセトアミド (DMAc) を、シリンジを用いて、反応器に加える。反応混合物を250 rpmの攪拌速度で80℃まで加熱する。数分後、反応混合物は、灰色から茶色がかった赤色に変わり、時間とともに暗色になる。1時間後、緑色のケーキが現れ、混合操作が困難になる。固形のケーキを溶解するため、25 mlのDMAcと40 mlのトルエンを反応器に加える。反応物を80℃で18時間攪拌する。その反応混合物を500 mlのアセトンに加えて、生成物を十分に沈殿させる。その沈殿物を捕集しアセトン (3×150 ml) で洗浄する。沈殿物を300 mlのクロロベンゼンに溶かし、次いでフィルター補助のベッドを通して濾過する。クロロベンゼン溶液を300 mlの水性の3N-HClと水 (2×300 ml) で洗浄する。次いで、100 mlの水と50 mlのエチレンジアミンを入れたフラスコに、そのクロロベンゼンの混合物を加える。その混合物を60℃で2時間攪拌する。クロロベンゼン混合物の水層を除去し、クロロベンゼン混合物のトルエン層を水 (2×300 ml) で洗浄する。クロロベンゼン混合物を $\sim 50$  mlの容積まで濃縮し、次いで、300 mlのアセトン中に徐々に加える。高分子が、黄色の沈殿物として生成される。黄色の沈殿物を捕集し、アセトン (2×200 ml) で洗浄し、その後、乾燥して、4.4 g (94%) の黄色粉末を作る。

【0076】 (d) PPPDA-MeOを作製するためのN, N'-ジ- (4-ブロモジフェニル) -N, N'-ジ- (4-メトキシフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合の代替法: N, N'-ジ- (4-ブロモジフェニル) -N, N'-ジ- (4-メトキシフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (6.3 g, 10 mmol)、トリフェニルホスフィン (1.35 g, 5 mmol)、亜鉛粉末 (2.0 g, 30 mmol)、 $\text{NiCl}_2\text{-Bipy}$  (0.086 g, 0.3 mmol)、及びN-メチルピロリジノン (20 ml) を使って、上記実施例を繰返す。重合は、約6時間後に終了する。高分子のケーキをトルエン (200 ml) に溶かし、生ずる反応混合物は、ベッドを通して濾過し無機塩を取り除く。濾過したトルエン溶液を約50 mlの容積まで減らし、次いで、約800 mlのアセトン中に注いで所望の高分子を沈殿させる。固形物を濾過によって捕集し、60℃の真空オーブンで一晩乾燥し、トルエン中でのその固有の粘性が0.08 dl/gである黄色の高分子3.47 gを得る。

【0077】 (e) PPPDA-MeOを作製するためのN, N'-ジ- (4-ブロモジフェニル) -N, N'-ジ- (4-メトキシフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合の代替法: N, N'-ジ- (4-ブロモジフェニル) -N, N'-ジ- (4-メトキシフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (3.15 g, 5 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.66 g, 25 mmol)、亜鉛粉末 (1.00 g, 15 mmol)、 $\text{NiCl}_2\text{-Bipy}$  (0.05 g, 0.17 mmol)、及びN-クロロヘキシルピロリジノン (11 ml) を使って、上記実施例を繰返す。重合は、90℃で25時間実施し、上記と同一の手順で高分子生成物 (2.0 g, 固有粘性0.09 dl/g) を分離する。

#### 【0078】 実施例2: MPPDAの作製

(a) 単量体: N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ- (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン、MPPDAの作製用開始単量体、の作製: 実施例1の手順に従い、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (13.0 g, 0.05 mol)、3-ヨードクロロベンゼン (31.0 g, 0.13 mol)、銅ブロンズ粉末 (7.5 g, 0.13 mol)、18-クラウン-6-エーテル (2.40 g, 0.09 mol)、粉末炭酸カリウム (50.14 g, 0.36 mol)、及び1, 2-ジクロロベンゼン (120 ml) を、190℃で20時間加熱する。加熱反応混合物をベッドを通して濾過し、トルエン (50 ml) で洗浄する。真空中で結合濾液からトルエンを除去し、得られる暗褐色のオイルをシリカゲルカラム (5×25 cm, 溶離液としてヘキサン中の5%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 搭載のクロマトグラフで分離して、放置すると凝固する淡黄色粘性のオイル7.4 g (31%) を得る。メタノール-アセトンからの再結晶化により、4.6 g (19%) の単量体生成物が白色フレーク (融点124℃ $\sim$ 127℃) として生ずる。

【0079】 (b) 単量体生成物: N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ- (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの作製: 酢酸パラジウム (180 mg, 0.8 mmol) とトリ-*o*-トリホスフィン (536 mg, 1.7 mmol) とトルエン (40 ml) の混合物を、均一の黄色の溶液ができるまで室温で30分間攪拌する。N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (5.2 g, 20 mmol)、3-ブロモクロロベンゼン (9.6 g, 50 mmol)、ナトリウム・*t*-ブトキシド (5.4 g, 56 mmol) 及びさらにトルエン (120 ml) を反応容器の中の上記混合物に加える。窒素を徐々にバージしながら、反応容器をオイルバス中に置き、攪拌反応物を加熱して14時間環流する。反応混合物を室温まで冷やし、塩酸 (6 ml) で処理し、ベッドを通して濾過する。減圧下でロータリーバ (rotavapor) 上の溶媒を除去すれば、暗褐

色の粘性オイルが生ずる。シリカゲルカラム (5×25 cm, 溶離液としてヘキサン中の10%トルエン) でのフラッシュクロマトグラフィーにより、室温で放置すると凝固する淡黄色オイルを得る。メタノール/アセトンからの再結晶化により、7.3 g (76%) の生成物が白色フレーク (融点125℃~127℃) として生ずる。

【0080】 (c) MPPDAの作製のためのN, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合: N, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (1.2 g, 2.5 mmol)、トリフェニルホスフィン (327.5 g, 1.25 mmol)、亜鉛粉末 (490 mg, 7.5 mmol) 及びNiCl<sub>2</sub>-Bipy (21.5 mg, 0.075 mmol) を、乾燥した反応器に入れる。反応器を-3 mm/Hgまで排気し、次いで、窒素を充填する。このサイクルを5回繰り返す。3.5 mlのN-メチルピロリジンを反応器に加え、そして3回反応器を排気し且つ窒素充填する。反応混合物を攪拌し、70℃のオイルバスで20時間加熱する。このようにして作った高分子のケーキを高温のクロロベンゼン (40 ml) で溶解する。その溶液を濾過して約10 mlまで濃縮する。アセトン (100 ml) をその溶液に加えて高分子を白色粉末として沈殿させる。アセトンで洗浄し、60℃の真空オーブンで一晩乾燥すれば、0.78 g (76%) の高分子生成物を得る。

【0081】 (d) MPPDAの作製のためのN, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合: 全ての固体試薬の量を10倍に増やして実施例 (c) を繰り返す。N-シクロヘキシル-ピロリジノン (13 ml) とN-メチルピロリジノン (23 ml) を溶媒として使う。重合は、70℃で8時間及び90℃で10時間行う。高分子の収量は8.7 g (85%) である。

【0082】 (e) MPPDAの作製のためのN, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (3-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合: 溶媒がN-シクロヘキシル-ピロリジノンとN-メチルピロリジノン (全量4 ml) の1:1の混合物である以外は実施例 (c) を繰り返す。重合は、70℃で10時間進行させる。分離生成物 (910 mg, 88%) は、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>において0.13 dl/gの固有粘性を有す。

#### 【0083】 実施例3: PPPDAの作製

(a) PPPDA作製用単量体: N, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (4-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの作製: 酢酸パラジウム (270 mg, 1.2 mmol) とトリ-*o*-トリルホスフィン (804 mg, 2.6 mmol) とトルエン (20 ml) の混合物を、均一の黄色の溶液ができるまで室温で

30分間攪拌する。この溶液に、N, N'-ジフェニルー1, 4-フェニレンジアミン (7.8 g, 30 mmol)、4-ブロモクロロベンゼン (18.9 g, 99 mmol)、第三ブトキシドナトリウム (8.1 g, 84 mmol) 及びさらにトルエン (250 ml) を加える。窒素を徐々にバージしながら、反応容器をオイルバス中に置き、攪拌反応物を加熱して12時間環流する。反応混合物を室温まで冷やし、塩酸 (9 ml) で処理し、濾過支援のベッドを通して濾過する。減圧下でロータベーパー上の溶媒を除去すれば、暗褐色の粘性オイルが生ずる。シリカゲルカラム (5×25 cm, 溶離液として50%ベンゼン/ヘキサン) でのフラッシュクロマトグラフィーにより、淡黄色の固形物を得る。ベンゼン/ヘキサンからの再結晶化により、約11.9 g (82%) の生成物が白色フレークとして生ずる。

【0084】 (b) N, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (4-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの作製: オーバーヘッド・スターラー、窒素注入口及び還流コンデンサーを備えた1リットルの3ネック丸底フラスコに、N, N'-ジフェニルー1, 4-フェニレンジアミン (13.0 g, 0.05 mol)、4-ヨードクロロベンゼン (31.0 g, 0.13 mol)、銅ブロンズ粉末 (12.7 g, 0.20 mol)、18-クラウン-6-エーテル (2.6 g, 0.10 mol)、粉末炭酸カリウム (50.1 g, 0.36 mol)、及び1, 2-ジクロロベンゼン (120 ml) を入れる。コンデンサーを通して窒素を徐々にバージしながら、反応容器をオイルバス中に置き、攪拌反応物を200℃で20時間加熱する。加熱反応混合物を濾過支援のベッドを通して濾過し、トルエン (50 ml) で洗浄し、その濾液を減圧下でロータベーパー上で濃縮する。溶媒の残分をKugelrohr装置を使ってさらに除去して暗褐色の粘性オイルを生ずる。シリカゲルカラム (5×25 cm, 溶離液としてヘキサン中の5% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) でのフラッシュクロマトグラフィーにより、9.6 gの灰白色固形物を得る。粗生成物をさらにトルエンとアセトンで洗浄して、オフホワイトの粉末物質 6.1 g (25%) を生ずる。

【0085】 (c) PPPDAの作製のためのN, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (4-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの重合: 機械的スターラー、窒素注入/真空排気口、及びゴム隔膜を備えた、乾燥した反応器に、N, N'-ジフェニルーN, N'-ジー (4-クロロフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン (12 g, 25.0 mmol)、トリフェニルホスフィン (3.3 g, 12.6 mmol)、亜鉛粉末 (4.9 g, 75 mmol) 及びNiCl<sub>2</sub>-Bipy (0.22 g, 0.75 mmol) を入れる。反応器を-3 mm/Hgまで排気し、次いで窒素でバージする。このサイクルを5回繰り返す。シリンジを使って45 mlのN

ーシクロヘキシルピロリジノンと27mlのN-メチルピロリジンを反応器に加える。3回、反応器を排気し且つ窒素でバージする。反応混合物を300rpmの速さで攪拌しながら70℃のオイルバスで加熱する。灰色の不均一な混合物が、徐々に、赤褐色の液体に変わり、時間の経過につれ益々粘性になる。攪拌を、70℃で10時間及び90℃で10時間継続する。反応の終点で、暗緑褐色の粘性物質が観察されるであろう。粗生成物を加熱クロロベンゼン(300ml)で溶解し、短いアルミナカラムを通して亜鉛の粉塵を除去する。濾液をローターベーパー上で～100mlまで濃縮し、その溶液を、再度、アルミナカラムに通してTHFで溶離する。溶液の容積を～100mlまで減らし、アセトン(500ml)を使って高分子を沈殿させる。その生成物を濾過により捕集し、アセトンで洗浄し、60℃の真空オーブン中で一晚乾燥して、9.53g(93%)の淡黄色粉末を得る。

#### 【0086】〔電界発光デバイスの実施例〕

##### 実施例1(従来技術)

シート抵抗15Ω/□を有する酸化インジウムスズ被覆ガラスから成る半透明陽極を水ベースの洗剤で、続いてアセトンとイソプロピルアルコールのリンスで洗浄した。次いで、真空蒸着により、600Åの厚さのTPD正孔輸送層を、5Å/secの速度で、その陽極上にデポジットした。TPDは、タングステンフィラメントで加熱されるアルミナ製のつぼを備えたRADAK II型真空蒸発器により蒸着させた。これも600Åの厚さをもつAlq<sub>3</sub>の電子輸送・発光層も、5Å/secの速度で、TPD層の上面上にデポジットした。Alq<sub>3</sub>もRADAK II型真空蒸発器により蒸着させた。最後に、1000ÅのMgから成る陰極をAlq<sub>3</sub>層の上面上にデポジットし、続いて1000ÅのAgの保護層をデポジットした。

【0087】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は1200cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は5.2Vであった。しかし、該デバイスが示した信頼性は不十分であった。5時間未満の連続作動中に、突発的異常故障が発生し、デバイスは発光を停止した。

【0088】別のサンプルの熱抵抗特性のテストは、先ず、電流及び輝度特性を試験し、次いで、同サンプルを80℃で24時間ポストアニーリングし、そして再度、電流及び輝度特性を試験して行った。ポストアニーリング後に測定した諸特性は、ポストアニーリング前に測定したそれらより著しく劣っており、同サンプルの熱抵抗特性が不良であることを示した。

##### 【0089】実施例2

TPDの真空蒸着に先立ち、ITO/ガラス基板上で正孔輸送高分子層を回転(スピン)させた以外は、実施例

1を繰り返して、図3に示すデバイス構造を作り出した。正孔輸送高分子層は、550ÅのPPDA-MeOであった。

【0090】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約990cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8Vであった。該デバイスは信頼性が改善されたことを示した一約100時間の連続作動で突発的異常故障は起きなかった。しかし、デバイスの輝度は、初期値の約4分の1(L/L<sub>0</sub>=0.25)、即ち約240cd/m<sup>2</sup>まで低下した。さらに、110時間のストレス印加後、突発的に故障した。この実施例の熱抵抗特性はテストしなかった。

##### 【0091】実施例3

TPD層の蒸着を省いた以外は、実施例2を繰り返した。このようにして、デバイスは、図3に示した構造をもった。また、Alq<sub>3</sub>層のデポジットに先立ち、ITO/PPDA-MeO基板を90℃で10分間アニーリングして残留溶媒を取り除いた。

【0092】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約100cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は10.5Vであった。該デバイスの効率は低く、且つ不均一放射がデバイスの活性領域から観察された。連続動作では、デバイスの寿命は極めて制限され、その輝度は急速に減少した。

##### 【0093】実施例4

高分子層が1000ÅのPPDAである以外は、実施例2を繰り返した。

【0094】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約1230cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8.2Vであった。該デバイスは信頼性が改善されたことを示した一約100時間の連続作動で突発的異常故障は起きず、デバイスの輝度は、初期値の3分の1(L/L<sub>0</sub>=0.35)、即ち約430cd/m<sup>2</sup>まで低下した。同時に、デバイスを横切る電圧は、約14.7V(V/V<sub>0</sub>=1.8)まで上昇した。

##### 【0095】実施例5

高分子層が1100ÅのMPPDAであること以外は、実施例4を繰り返した。N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約1280cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8.8Vであった。該デバイスの信頼性は、実施例4のそれと類似したものであった。

##### 【0096】実施例6

TPD層の蒸発を省いた以外は、実施例4を繰り返した。その結果、デバイスは、図3に示した構造となった。さらに、Alq<sub>3</sub>層のデポジットに先立ち、基板/ITO/PPDA構造を120℃で10分間アニーリングして残留溶媒を取り除いた。

【0097】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約400cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8Vであった。該デバイスは比較的低効率を呈したが、実施例4に記述したそれに関しては信頼性が改善されたことを示した。約100時間の連続作動で突発的異常故障は起きず、デバイスの輝度は、初期値の僅かに60% (L/L<sub>0</sub>=0.60)、即ち約240cd/m<sup>2</sup>まで低下したにすぎない。同時に、デバイス両端の電圧は、約12V (V/V<sub>0</sub>=1.5)まで上昇した。従って、TPD層を除くとデバイスの効率は3cd/Aから1cd/Aに低下するが、デバイスの安定度は向上すると、我々は結論するものである。

#### 【0098】実施例7

高分子層がMPDAであった以外は、実施例6を繰り返した。Alq<sub>3</sub>層のデポジットに先立ち、基板/ITO/PPDA構造を120℃で10分間アニーリングして残留溶媒を取り除いた。

【0099】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約850cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8.5Vであった。約100時間の連続作動で突発的異常故障は起きなかった。しかし、デバイスの輝度は、初期値の30% (L/L<sub>0</sub>=0.30)、即ち約255cd/m<sup>2</sup>まで低下した。同時に、デバイスを横切る電圧は、約14.5V (V/V<sub>0</sub>=1.7)まで上昇した。このことは、MPDAの高分子を用いて作ったデバイスは、PPDAの高分子を用いて作ったデバイスより安定度が低いことを暗示している。

#### 【0100】実施例8

陰極層のデポジット後、完成したデバイスを乾燥N<sub>2</sub>雰囲気中で80℃で24時間ポストアニーリングした以外は、実施例6を繰り返した。

【0101】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約430cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は11Vであった。約100時間の連続作動で突発的異常故障は起きず、デバイスの輝度は、初期値の73% (L/L<sub>0</sub>=0.73)、即ち約314cd/m<sup>2</sup>まで低下した。同時に、デバイスを横切る電圧は、約14.8V (V/V<sub>0</sub>=1.35)まで上昇した。

【0102】このことは、ポストアニーリングは、デバ

イスの動作電圧を上昇させるが、デバイスの効率に影響せず、且つ定電流ストレス中はデバイスをさらに安定にすることを示している。さらに、これは、ITO/PPDA/Alq<sub>3</sub>/Mg/Agの層から成る図3に示したデバイス構造は、高い熱抵抗を有することも示している。

#### 【0103】実施例9

Ag層をデポジットした後、完成したデバイスを乾燥N<sub>2</sub>雰囲気中で80℃で24時間ポストアニーリングした以外は、実施例7を繰り返した。

【0104】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約850cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は9.1Vであった。約30時間の連続作動で突発的異常故障は起きなかった。しかし、デバイスの輝度は、初期値の12% (L/L<sub>0</sub>=0.12)、即ち約100cd/m<sup>2</sup>まで低下した。同時に、デバイスを横切る電圧は、約10.7V (V/V<sub>0</sub>~1.2)まで上昇した。このことは、MPDAを用いて作ったデバイスは、ポストアニーリングの結果として動作電圧の一層低い上昇を示すが、それらは、PPDAの高分子を用いて作ったデバイスより安定度がさらに低いことを示している。これはまた、MPDAの高分子を用いて作ったデバイス構造は、低い熱抵抗を有することも示している。

#### 【0105】実施例10

図2に示した構造を有し且つ高分子としてPPDAを用いるデバイスは、定電流ストレス下での高安定度と、80℃でのアニーリングで損なわれなかったデバイス効率とを有するとは言え、該デバイスの総合効率は、幾分か低い (~1cd/A)。この実施例では、Alq<sub>3</sub>層を高効率の蛍光染料でドーピングすることにより、実施例6で記述したデバイスを改良する。低濃度 (0.2~0.5wt%) のキナクリドン (QCD) を共蒸着 (coevaporation) でAlq<sub>3</sub>層に取り込む。従って、デバイス構造は、ITO/PPDA/Alq<sub>3</sub>:QCD/Mg/Agとなった。

【0106】N<sub>2</sub>リッチのドライボックス中で、得られた有機電界発光デバイスに40mA/cm<sup>2</sup>の直流定電流をかけて作動させた時、その初期出力輝度は約1520cd/m<sup>2</sup>であり、陽極と陰極間の電圧は8Vであった。このデバイスの効率は、Alq<sub>3</sub>がドーピングされなかったデバイスでは1.0cd/Aであったのに比べ、3.8cd/Aであった。

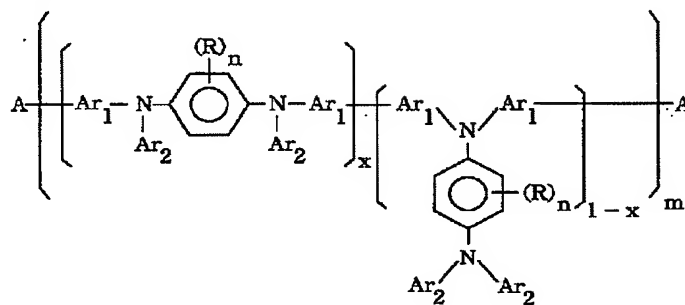
#### 【0107】実施例11

クロロベンゼンでの3%溶液からのスピンコーティングにより、ITO-ガラス (20Ω/□シート抵抗) 上にPPDAのフィルム (約800Å厚) を形成して、電界発光デバイスを構成した。このフィルムは、正孔輸送高分子として機能する。発光高分子、ポリ (9,9-二



置換フッ素-2, 7-ジイル) の2%トルエン溶液を、スピンコーティングによって正孔輸送層の上面上に塗布して、約1000Å厚の層を作った。次いで、カルシウム金属を熱蒸発によって発光層の上面にデポジットし、陰極として作用させる。デバイスに順方向バイアスをかけると、陽極と陰極間の電圧が約9Vの時に青色光が観察された。130cd/m<sup>2</sup>という光出力が、電圧16V、及び電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で観測された。正孔輸送層のない類似デバイスでは、約11Vの電圧で認識可能な光を生じ、その光出力は、電圧14V及び電流密度10mA/cm<sup>2</sup>で約3cd/m<sup>2</sup>であった。このことは、正孔輸送層を用いる本発明に基づく電界発光デバイスの構造で達成し得る改良点を例証するものである。

式(I)



(式中：Rは、各存在において独立に、C<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシであり；Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、各存在において独立に、1つ以上のC<sub>1-24</sub>ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリアルカルボキシ、又はヒドロチオアリアルカルボキシと任意に置換されたC<sub>6-18</sub>アリアル部分であり；Aは、各存在において独立に、水素又はハロゲンであり；xは、各存在において独立に、0と1の間の正の数であり；nは、0から4までの整数であり；mは、約5から約1000までの数である。)

【0111】〔2〕基板が、半透明である第一導電層を包含し；正孔輸送層が、前記第一半透明導電層と前記電子輸送・発光層との間にサンドイッチされ；且つ有機電界発光デバイスが、電子輸送・発光層に隣接して且つ正孔輸送層から離れている第二導電層をさらに包含する；ことを特徴とする〔1〕記載の有機電界発光デバイス。

【0112】〔3〕電子輸送・発光層が、構造式(0)で表される金属キレートオキシノイド化合物を包含する〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0113】

【化10】

【0108】本開示では、本発明の例証となる実施例を説明しているとは言え、本発明は説明された実施例に厳密に制限されるものではなく、且つ特許請求の範囲で限定した本発明の範囲内で種々の変更をなし得るものであると理解すべきである。

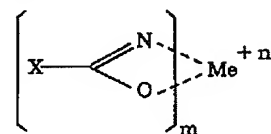
【0109】以上のように、本発明は、〔1〕基板；電子輸送・発光層；及び前記基板と前記電子輸送・発光層の間にサンドイッチされた層であって、下記一般式

(I)の少なくとも1つの化合物を含むポリ(アリアルアミン)から成る正孔伝達層；を含んで成る有機電界発光デバイスに関し、以下のような実施態様を有する。

【0110】

【化9】

式(0)



(式中：Meは金属を表し、nは0と3の間の整数であり、Xは、各存在で独立に、少なくとも2つの縮合芳香環を有して、そのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環であるところの核を完成する原子を表す。)

【0114】〔4〕電子輸送・発光層が、アルミニウム・トリス-8-ヒドロキシキノリン(“Alq<sub>3</sub>”)を包含する〔3〕記載の有機電界発光デバイス。

【0115】〔5〕電子輸送・発光層が、蛍光染料を包含する〔3〕記載の有機電界発光デバイス。

【0116】〔6〕第二導電層が、5eV未満の仕事関数をもつ金属を包含する〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0117】〔7〕さらに、ポリ(アリアルアミン)層と電子輸送・発光層間に挟まれた芳香族第三アミンの層から成り、該芳香族第三アミンが、少なくとも2つの第三アミン分子を含有し且つ、第三アミンの窒素原子に結合して(a)芳香環及び(b)少なくとも2つの縮合芳香環の1つを含む芳香族部分を包含することを特徴とする〔2〕記載の有機電界発光デバイス。



【0118】〔8〕芳香族第三アミンが、N、N′-ジフェニル-N-N′-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1′-ビフェニル-4, 4′-ジアミン（“TPD”）を含む〔7〕記載の有機電界発光デバイス。

【0119】〔9〕電子輸送・発光層が、発光性高分子から成る〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0120】〔10〕 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1=1$ 、4-フェニレン、 $Ar_2=フェニル$ 、及び $m=5$ 乃至100であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0121】〔11〕 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1=1$ 、3-フェニレン、 $Ar_2=フェニル$ 、及び $m=5$ 乃至100であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0122】〔12〕 $x=1$ 、 $n=0$ 、 $Ar_1=1$ 、4-フェニレン、 $Ar_2=4$ -メトキシフェニル、及び $m=5$ 乃至100であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の有機電界発光デバイス。

【0123】〔13〕Rが、各存在において独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシル、チオアルコキシ、アリールオキシ、又はチオアリールオキシの部分と任意に置換された $C_1 \sim C_{12}$ のヒドロカルビル、アルコキシル、チオアルコキシ、アリールオキシ、又はチオアリールオキシの部分であり； $Ar_1$ 及び $Ar_2$ が、各存在において独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ のヒドロカルビル、アルコキシル、チオアルコキシ、アリールオキシ、又はチオアリールオキシの部分と任意に置換された $C_6 \sim C_{12}$ の芳香族化合物であり；Aが、各存在において独立に、水素、塩素、及び臭素であり；mが、約5から約500までの数である；ことを特徴とする〔1〕記載の有機電界発光デバイス。

【0124】〔14〕Rが、各存在において独立に、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ、チオアルコキシ又は $C_1 \sim C_6$ のヒドロカルビルであり； $Ar_1$ 及び $Ar_2$ が、各存在において独立に、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ及び $C_1 \sim C_6$ のヒドロカルビルと任意に置換されたフェニル、ナフチル又はビフェニルであり；Aが、各存在において独立に、水素、塩素、及び臭素であり；nが、0から1までの数であり；mが、約5から約100までの数である；ことを特徴とする〔1〕の有機電界発光デバイス。

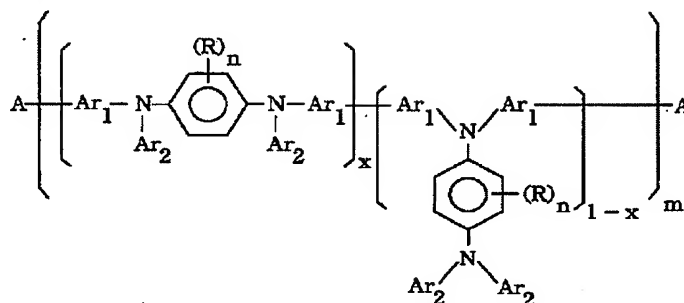
【0125】〔15〕Rが、各存在において独立に、メチル又はメトキシであり； $Ar_1$ 及び $Ar_2$ が、各存在において独立に、アニソール、メトキシナフタレン、メトキシビフェニル、又はフェニル又はトルエンであり；Aが、各存在において独立に、水素、塩素、及び臭素であり；mが、約5から約100までの数である；ことを特徴とする〔1〕記載の有機電界発光デバイス。

【0126】〔16〕 $Ar_1$ が、各存在において独立に、ベンジルであり； $Ar_2$ が、各存在において独立に、アニソール又はフェニルから誘導され；Aが、各存在において独立に、水素、塩素、及び臭素であり；nが、0の数であり；mが、約5から約100までの数である；ことを特徴とする請求項1記載の有機電界発光デバイス。

【0127】また、本発明は、〔17〕有機電界発光デバイスを製造する方法において、半透明の導電層を有する基板；下記的一般式（1）の少なくとも1つの化合物を含むポリ（アリールアミン）の溶液；及び電子輸送・発光物質、及び導電性物質；を供給するステップと；下記処理；前記溶液からポリ（アリールアミン）の層を半透明の導電層上にコーティングすること、電子輸送・発光物質の層をポリ（アリールアミン）の層の上にデポジットさせること、及び導電性物質の層を電子輸送・発光物質の層の上にデポジットさせることによって半透明導電層の上にデバイス構造を形成するステップと；を含む方法に関し、以下のような実施態様を有する。

【0128】

【化11】



（式中：Rは、各存在において独立に、 $C_1 \sim C_{24}$ ヒドロカルビル、ヒドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリールカルボキシ、又はヒドロチオアリールカルボキシであり； $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、各存在において独立に、1つ以上の $C_1 \sim C_{24}$ ヒドロカルビル、ヒ

ドロカルボキシル、ヒドロチオカルボキシ、ヒドロアリールカルボキシ、又はヒドロチオアリールカルボキシと任意に置換された $C_6 \sim C_{18}$ アリールの部分であり；Aは、各存在において独立に、水素又はハロゲンであり；xは、各存在において独立に、0と1の中の1つの整数

であり； $n$ は、0から4までの整数であり； $m$ は、約5から約1000までの数である）

【0129】〔18〕前記の供給するステップにおいて、少なくとも2つの第三アミン分子を含有し且つ、第三アミンの窒素原子に結合して（a）芳香環又は（b）少なくとも2つの縮合芳香環の1つを含む芳香族部分を含む芳香族第三アミンをさらに供給し；前記の形成するステップが、前記芳香族第三アミンの層をポリ（アリアルアミン）の層の上にデポジットさせて低分子の正孔輸送層を形成するステップをさらに包含し；前記の電子輸送・発光物質の層をデポジットさせるステップにおいて、電子輸送・発光物質の層を前記芳香族第三アミンの層の上にデポジットする；ことを特徴とする〔17〕記載の方法。

【0130】〔19〕少なくとも2つの第三アミン分子を含有し且つ、第三アミンの窒素原子に結合して（a）芳香環又は（b）少なくとも2つの縮合芳香環の1つを含む芳香族部分を含む芳香族第三アミンをさらに供給し；前記の形成するステップが、前記芳香族第三アミンの層をポリ（アリアルアミン）の層の上にデポジットさせて低分子の正孔輸送層を形成するステップをさらに包含し；前記の電子輸送・発光物質の層をデポジットさせるステップにおいて、電子輸送・発光物質の層を前記芳香族第三アミンの層の上にデポジットする；ことを特徴とする〔18〕記載の方法。

【0131】〔20〕前記の芳香族第三アミンを供給するステップにおいて、芳香族第三アミンが、 $N$ 、 $N'$ ージフェニルー $N$ ー $N'$ ービス（3ーメチルフェニル）ー1，1'ービフェニルー4，4'ージアミン（“TPD”）を包含することを特徴とする〔19〕記載の方法。

【0132】〔21〕さらに、デバイス構造をポストアニーリングするステップを含む〔17〕記載の方法。

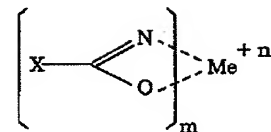
【0133】〔22〕導電層の上にデバイス構造を形成するステップにおいて、電子輸送・発光物質の層をデポジットさせるステップに先立ち、基板とポリ（アリアルアミン）層とをアニーリングするステップをさらに包含する〔17〕記載の方法。

【0134】〔23〕電子輸送・発光物質を供給するステップにおいて、構造式（0）で表される金属キレートオキシノイド化合物を供給することを特徴とする〔17〕記載の方法。

【0135】

【化12】

式（0）



（式中：Meは金属を表し、 $n$ は0と3の間の整数であり、Xは、各存在で独立に、少なくとも2つの縮合芳香環を有して、そのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環であるところの原子を表す。）

【0136】〔24〕金属キレートオキシノイド化合物が、アルミニウム・トリスー8ーヒドロキシキノリン（“Alq<sub>3</sub>”）を包含する〔23〕記載の方法。

【0137】〔25〕前記方法が、さらに、蛍光染料を供給するステップを包含し；且つ電子輸送・発光物質の層をデポジットさせるステップが、電子輸送・発光物質を該蛍光染料でドーピングするステップを包含する〔17〕記載の方法。

【0138】以上詳述したように、本発明によれば、その有効寿命と光出力が高温度に晒されても損なわれない、経済的で、信頼性の高い、耐久性のある、商業上実用的な有機電界発光デバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の電界発光デバイスを模式的に示す。

【図2】本発明による電界発光デバイスの第一実施例を模式的に示す。

【図3】本発明による電界発光デバイスの第二実施例を模式的に示す。

【符号の説明】

101 ガラス基板

103, 201 半透明陽極

105, 205 正孔輸送層

107 電子輸送層

109, 213 界面

111, 211 陰極

113 下方領域

115 上方領域

117 電源

119 光

200, 220 本発明による有機電界発光デバイス

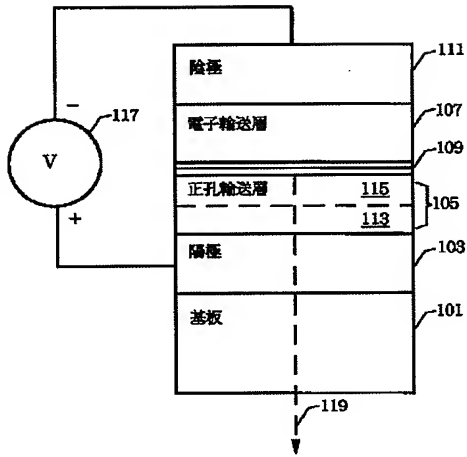
203 基板

207 低分子正孔輸送層

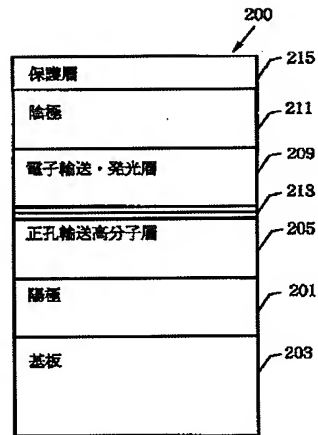
209 電子輸送・発光層

215 保護層

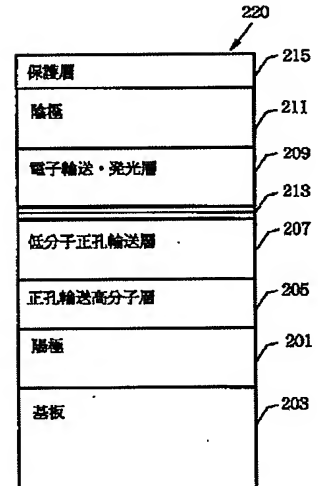
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 ホーマー・アントニアディス  
アメリカ合衆国カリフォルニア州マウンテン・ビュー ラッセン・アベニュー 284  
(72) 発明者 ダニエル・ビー・ロイトマン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州メンロ・パーク カレッジ・アベニュー 700

(72) 発明者 ウィリアム・アール・シャイアン  
アメリカ合衆国ミシガン州サンフォード  
フランシス・ショアーズ 4408  
(72) 発明者 エドモンド・ビー・ウー  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
メイフィールド・レーン 300  
(72) 発明者 ウエイシ・ウ  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
タイラー・ストリート 5413

No. 11

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-092582

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

G09F 9/30

(21)Application number : 09-244868

(71)Applicant : HEWLETT PACKARD CO <HP>  
DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 27.08.1997

(72)Inventor : ANTONIADIS HOMER  
ROITMAN DANIEL B  
SHIANG WILLIAM R  
WOO EDMUND P  
WU WEISHI

(30)Priority

Priority number : 96 704476 Priority date : 27.08.1996 Priority country : US

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent device with high reliability and effective life and light output which are not deteriorated even in the case the device is exposed to high temperature by forming a hole transmitting layer containing polyarylamine containing a compound having a prescribed formula between a substrate and an electron transporting and light emitting layer.

SOLUTION: A hole transmitting layer 205 of polyarylamine containing a compound having a prescribed formula is formed between a substrate 203 and an electron transporting and light emitting layer 209. In the formula, each R stands independently for C1-24 hydrocarbyl, hydrocarboxyl, hydrothiocarboxy, hydroarylcarboxy, or hydrothioarylcarboxy; Ar1 and Ar2 stand independently for one or more C1-24 hydrocarbyl, hydrocarboxyl, hydrothiocarboxy, and optionally substituted C6-18 aryl portion; and each A stands independently for hydrogen or halogen atom; X for positive number between 0-1; n for 0-4 integer; m for about 5-100.

